

УДК 543.257.5

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ МНОГООСНОВНЫХ КИСЛОТ В СМЕШАННЫХ И НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

О.Ф.Файзуллаев, Н.С.Полвонов
Самаркандский государственный университет,
Узбекистан, Самарканд-4, Университетский бульвар, 15
fayzullayev@rambler.ru

Поступила в редакцию 07 ноября 2003 г.

Показана возможность кислотно-основного титрования индивидуальных дикарбоновых кислот в водных, смешанных и неводных растворителях. Показано, что добавление растворителя с малым значением диэлектрической проницаемости улучшает условия титрования.

Файзуллаев Очилди Файзуллаевич - кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой аналитической химии Самаркандского университета, отличник высшего образования СССР.

Область научных интересов: аналитическая химия неводных растворов.

Автор 138 опубликованных работ.

Полвонов Норбек Собирович - соискатель кафедры, ассистент,

Автор 3 опубликованных работ.

Многоосновные органические кислоты имеют важное значение в химии, химической технологии, в фармацевтической промышленности и др. отраслях. Как известно, щавелевая, янтарная и винная кислоты имеют близкие показатели констант кислотности в воде ($pK'_a = 1,25$ и $pK''_a = 4,27$; $pK'_a = 4,19$ и $pK''_a = 5,48$; $pK'_a = 3,04$ и $pK''_a = 4,37$ соответственно) [1], что не позволяет анализировать их бинарные смеси в водных растворах без предварительного разделения. Известно, что неводные растворы оказывают существенное влияние на кислотно-основные и другие свойства растворенных веществ [2-6]. В связи с чем данная работа посвящена исследованию возможности кислотно-основного потенциометрического титрования названных кислот в различных растворителях.

Экспериментальная часть

Объекты исследования: $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (х.ч., 99,8%), $C_2H_4(COOH)_2$ (х.ч., 99,9%), $(CHON)_2(COOH)_2$ (ч.д.а., 99,6%) и растворители: вода, пропанол-2, N,N-диметилформамид, 1,4-диоксан тщательно очищались от примесей известными методами [7]. Потенциометрическое титрование проводили со стеклянным индикаторным электродом (ЭСЛ 41-07) и хлорсеребряным электродом сравнения.

Методика титрования. В термостатируемый ($20 \pm 0,1$ °C) стакан для титрования емк. 50 мл

отбирают 2 - 10 мл 0,005 М раствора дикарбоновой кислоты, доливают соответствующим растворителем до объема 20 мл, опускают электроды, стержень магнитной мешалки, включают магнитную мешалку ММ 3М, устанавливают скорость вращения мешалки, обеспечивающую равномерное перемешивание и исключающую разбрызгивание раствора. Далее добавляют стандартный 0,05 М раствор гидроксида натрия с интервалом в 40-60 с и измеряют величину электродного потенциала в милливольтках. По полученным данным электродного потенциала в зависимости от прибавленного объема титранта строят кривые титрования, из которых определяют конечную точку титрования. Поскольку титрование проводится при малых концентрациях кислот и щелочи, то ионная сила практически не меняется при титровании.

Полученные результаты и их обсуждение

Щавелевая кислота титруется в водном растворе с двумя скачками потенциала, первый из которых выражен так слабо, что по нему определить конечную точку практически невозможно. На кривых титрования янтарной и винной кислот имеются только по одному скачку потенциала, соответствующему суммарному титрованию по обеим ступеням диссоциации. Добавление в воду органических растворителей приводит к появлению вторых скачков потенциала. Однако

в зависимости от физико-химических свойств неводных растворителей выраженность первых скачков потенциала различна. Так, например, добавление диметилформамида приводит к улучшению резкости первого скачка потенциала щавелевой кислоты. Однако в случае винной кислоты практически изменений не наблюдается, она титруется с одним скачком потенциала, так же, как в водном растворе. Янтарная кислота в этом случае титруется с достаточно четкими скачками потенциала, позволяющими определять содержание кислоты по обеим ступеням диссоциации. Титрование кислот в смешанной водно-изопропанольной среде приводит к улучшению условий титрования для щавелевой и винной кислот, которые титруются с двумя четко выраженными скачками потенциала. Необходимо отметить, что чем больше органического растворителя, тем лучше условия титрования. При увеличении доли изопропанола на кривых титрования янтарной кислоты появляется также первый скачок, однако он выражен не достаточно четко даже в чистом растворителе. В табл. 1 приведены результаты титриметрического определения индивидуальных кислот в водном, диметилформамидном и 2-пропанольном растворах, полученных по второй ступени диссоциации, а в случаях титрования в 2-пропанольном (щавелевая и винная кислоты) и диметилформамидном (янтарная) растворах также и по первой ступени диссоциации.

Таблица 1
Результаты титриметрического определения индивидуальных дикарбоновых кислот в различных растворах

Растворитель	Кислота	Взято, мг	Среднее, мг	S, мг	Относительная погрешность, %
Вода	Щавелевая	31,80	31,97	0,20	0,60
	Янтарная	56,94	56,79	0,25	0,42
	Винная	72,39	72,27	1,05	0,46
Диметилформамид	Щавелевая	35,56	35,63	0,35	0,92
	Янтарная	46,18	46,03	0,26	0,51
		45,73	45,79*	0,21	0,56
	Винная	36,46	36,48	1,05	0,46
Пропанол-2	Щавелевая	30,09	29,97	0,19	0,63
		29,75	29,82*	0,23	0,55
	Янтарная	47,97	48,12	0,25	0,54
	Винная	66,69	66,88	0,32	1,09
		67,23	67,09*	0,41	0,76

* - Результаты определения по первой ступени диссоциации.

Близкие значения констант кислотностей исследованных объектов в воде [1] не позволяют

раздельного титрования их смесей. Все исследованные кислоты в воде титруются только с одним

общим скачком потенциала. В случаях титрования смесей кислот в пропанол-2 возможно определение двухкомпонентных смесей дикарбо-

вых кислот. В качестве примера в табл.2 приведены результаты определения смеси щавелевой и янтарной кислот.

Таблица 2

Результаты определения смеси щавелевой и янтарной кислот в пропанол-2

Смесь кислот	Взято, мг	Среднее, мг	S, мг	Относительная погрешность, %
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$	34,88-73,53	34,82-73,28	0,34-0,25	0,90-0,34
	34,54-36,54	34,49-36,61	0,31-0,22	0,67-0,47
	17,44-73,08	17,41-73,12	0,45-0,18	0,86-0,28

Возможность титрования бинарных смесей дикарбоновых кислот в среде пропанола-2 объясняется тем, что при близких значениях показателей констант автопротолиза растворителей (пропанол-2 - $pK_a = 20,80$, диметилформамид - $pK_a = 23,1-25,3$ [2]) их значения диэлектрической проницаемости достаточно различны (пропанол-2 - 18,3²⁵, диметилформамид - 36,71²⁰ [8]).

На кривых титрования бинарной смеси дикарбоновых кислот имеется три четко выраженных скачка потенциала. Первые два скачка соответствуют титрованию щавелевой кислоты по обоим ступеням диссоциации, а третий - титрованию янтарной кислоты. При добавлении в пропанол-2 апротонных растворителей с малым значением диэлектрической проницаемости наблюдается еще большее улучшение условий титрования. Так, добавляя бензол ($\epsilon = 2,27^{25}$ [9]) или диоксан ($\epsilon = 2,21^{25}$ [8]) в пропанол-2 в соотношении 3 : 2 можно оттитровать бинарную смесь щавеле-

вой и винной кислот. При смешивании этих растворителей уменьшается диэлектрическая проницаемость и увеличивается pK_a смешанного растворителя. Таким же образом можно улучшить условия титрования водных растворов, добавляя в них органический растворитель, хорошо смешивающийся с водой (например, 1,4-диоксан) до соотношения 1 : 6 и более.

Выводы

Показана возможность титриметрического потенциометрического определения индивидуальных дикарбоновых кислот и их бинарных смесей. Установлено, что добавление в титруемый раствор неводного растворителя с малым значением диэлектрической проницаемости улучшает условия титрования, что связано с уменьшением общей диэлектрической проницаемости и показателей константы автопротолиза смешанного растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1977.
2. Крешков А.П. Аналитическая химия неводных растворов. М.: Химия, 1982. 256 с.
3. Денеш И. Титрование в неводных средах. Пер с англ. М.: Мир, 1971. 414 с.
4. Основы аналитической химии: В 2 т. Под ред. акад. Ю.А.Золотова. М.: Высш.шк., 1999. Т.1. 351 с.
5. В.Ю.Фролов. Потенциометрическое исследование кислотно-основных равновесий флуоресцеина в водно-изопропанольных растворах /В.Ю.Фро-
- лов, М.А.Бабашев, С.Г.Кудрявцев // Ж.физич.химии, 1992, Т. 66, № 11. С. 2970-2974.
6. Карапетян Ю.А.Физико-химические свойства электролитных неводных растворов / Ю.А.Карапетян, В.Н.Эйчис. М.: Химия, 1989. 256 с.
7. Карякин Ю.В. Чистые химические вещества: В 2 т. / Ю.В.Карякин, И.И.Ангелов. М.: Химия, 1974.
8. Справочник химика: В 5 т. /Б.П.Никольский, О.Н.Григоров, М.Е.Позин и др. Л.-М.: ГНТИ Хим.лит., 1962. Т.1. 1072 с.

* * * * *

STUDY THE OPPORTUNITY OF ACID-BASIC TITRATIONS OF DICARBOXYLIC ACIDS IN WATER, MIXED AND NON-AQUEOUS SOLUTIONS

O.F.Faizullaev, N.S.Polvonov

On the basis of carried out researches the opportunity of acid-basic titration of individual dicarboxylic acids in water, and their binary mixtures in mixed and non-aqueous solvents is shown. It is established, that solvent addition with a small value of dielectric permeability improves the conditions of the titration, that is connected to the reduction of the common dielectric permeability and parameters of the constants of autoprotolysis solvent.